

Im Wesentlichen Chrom-freies Verfahren zum Passivieren von metallischen Oberflächen aus Zn, Zn-Legierungen, Al oder Al-Legierungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein im Wesentlichen Chrom-freies Verfahren zum Passivieren von metallischen Oberflächen aus Zn, Zn-Legierungen, Al oder Al-Legierungen durch Behandlung der Oberfläche mit einer sauren, wässrigen Zubereitung welche mindestens ein im wesentlichen unvernetztes, wasserlösliches Polymer oder
10 Copolymer mit mindestens 50 Gew. % (Meth)acrylsäureeinheiten, sowie Wasser oder ein mindestens 50 Gew. % Wasser enthaltendes, wässriges Lösemittelgemisch umfasst sowie durch zusätzliches Behandeln der Oberfläche mit mindestens einem wasserlöslichen Vernetzer, der mindestens 2 vernetzende Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe von Aziran-, Oxiran- oder Thiirangruppen umfasst. Die Erfindung betrifft weiterhin Passivierungsschichten, die mittels des Verfahrens erhältlich sind sowie eine für
15 dieses Verfahren geeignete Zubereitung.

Die Korrosionsschutzbehandlung moderner metallischer Materialien erfolgt üblicherweise in mehrstufigen Prozessen, und die Oberfläche behandelter Metalle weist mehrere verschiedene Schichten auf.
20

Der Schutz metallischer Bauteile vor Korrosion besitzt große wirtschaftliche Bedeutung. Gleichzeitig werden auch die Anforderungen an den Korrosionsschutz immer höher. Beispielhaft sei darauf hingewiesen, dass bei neueren Autotypen heutzutage bis
25 zu 12 Jahre Garantie gegen Durchrostung gewährt werden.

Technisch und wirtschaftlich von besonderer Bedeutung ist insbesondere die Korrosionsschutzbehandlung von Aluminium-Oberflächen sowie der Oberflächen von verzinkten Metallen, insbesondere von galvanisch verzinktem oder feuerverzinktem Eisen
30 bzw. Stahl. Der Korrosionsschutz des Zinks beruht darauf, dass es unedler ist als der metallische Werkstoff selbst und deshalb zunächst selbst korrodiert. Der metallische Werkstoff an sich bleibt unversehrt, solange er noch durchgehend mit Zink bedeckt ist.

In Gegenwart von Luftsauerstoff bildet sich auf der Oberfläche von Zn oder Zn-Legierungen, Al oder Al-Legierungen zunächst eine dünne Oxidschicht, die den korrosiven Angriff auf das darunter liegende Metall je nach den äußeren Bedingungen mehr oder weniger verlangsamt.
35

Um die schützende Wirkung einer solchen Oxidschicht zu verstärken, werden Al- und Zn-Oberflächen im Regelfalle einer zusätzlichen Passivierungsbehandlung unterzogen.
40 Im Zuge einer derartigen- Behandlung löst sich ein Teil des zu schützenden Metalls auf, und wird gleich darauf wieder in einen oxidischen Film auf der Metalloberfläche eingebaut. Dieser Film ähnelt dem ohnehin vorhandenen Oxidfilm, bietet aber einen

stärkeren Schutz. Er wird üblicherweise als Passivierungsschicht bezeichnet. Er verbessert häufig auch die Haftung von auf dem Metall aufgetragenen Lackschichten. Anstelle des Begriffs „Passivierungsschicht“ wird daher der Begriff „Konversionsschicht“ häufig synonym verwendet, manchmal auch der Begriff „Vorbehandlungsschicht“. Passivierungsschichten sind vergleichsweise dünn und weisen üblicherweise eine Dicke von nicht mehr als 3 µm auf.

Zur Verstärkung des Korrosionsschutzes werden auf die Passivierungsschicht im Regelfalle zusätzliche (Lack)schichten aufgebracht. Meist handelt es sich um eine Kombination mehrerer Lackschichten, die jeweils unterschiedlichen Zwecken dienen. Sie dienen beispielsweise dazu, die Passivierungsschicht und das Metall vor korrosiven Gasen und/oder Flüssigkeiten aber auch vor mechanischen Beschädigungen, wie beispielsweise Steinschlag zu schützen und natürlich auch ästhetischen Zwecken. Lackschichten sind üblicherweise deutlich dicker als Passivierungsschichten. Typische Dicken reichen von 5 µm bis 400 µm. Die Verwendung von Vernetzern mit Aziran-, Oxiran- oder Thioirangruppen in Beschichtungsstoffen, Lacken oder dergleichen ist bekannt, beispielsweise aus WO 01/30513, JP-A 2002/327096, JP-A 2003/027254 und JP-A 2002/326310. Wie oben dargestellt, ist eine Lackierung oder Beschichtung jedoch deutlich von einer Passivierung zu unterscheiden.

Die Passivierung kann zum permanenten Korrosionsschutz oder auch nur zum temporären Korrosionsschutz eingesetzt werden. Ein temporärer Schutz wird beispielsweise nur zum Lagern oder Transportieren eines Metallbleches oder sonstigen metallischen Werkstückes eingesetzt und vor der endgültigen Verarbeitung wieder entfernt.

Bisher wurden Passivierungsschichten auf Zink- oder Aluminiumoberflächen üblicherweise durch Behandlung des zu schützenden Werkstücks mit wässrigen, sauren Lösungen von CrO₃ erhalten. Der Mechanismus einer derartigen Passivierung ist komplex. Unter anderem wird metallisches Zn oder Al aus der Oberfläche gelöst und fällt in Form von amorphen Zink-Chromoxiden bzw. Aluminium-Chromoxiden wieder aus. Die Schichten können aber auch noch Fremdionen und/oder weitere Komponenten aus der Behandlungslösung enthalten. Insbesondere ist es bei der Behandlung mit Chromsäure nicht zu vermeiden, dass auch ein gewisser Anteil von Cr(VI) in die Passivierungsschicht eingebaut wird.

Um die Behandlung mit karzinogenen Cr(VI)-Lösungen zu vermeiden, ist die Behandlung mit sauren, wässrigen Cr(III)-Lösungen vorgeschlagen worden. Beispielhaft sei auf US 4,384,902 oder WO 97/40208 verwiesen. Es gibt jedoch zunehmend Kunden am Markt, die völlig Chrom-freie Verfahren zum Passivieren wünschen. Zur Vermeidung des Einsatzes von Cr(VI) wie Cr(III) gewinnt daher der Einsatz von Polymeren zunehmend an Bedeutung.

Chrom-freie Verfahren zum Passivieren unter Verwendung organischer Polymerer sind prinzipiell bekannt.

- 5 DE-A 195 16 765 offenbart ein Chrom- und fluoridfreies Verfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten auf metallischen Oberflächen aus Zn oder Al. Die zum Passivieren eingesetzte saure Lösung umfasst ein wasserlösliches Polymeres, Phosphorsäure sowie Al-Chelatkomplexe. Die Verwendung von Vernetzern zum Passivieren ist nicht offenbart.
- 10 DE-A 197 54 108 offenbart ein Chrom-freies wässriges Korrosionsschutzmittel, welches Hexafluoro-Anionen von Ti(IV) und/oder Zr(IV), Vanadiumionen, Cobaltionen und Phosphorsäure umfasst. Optional können weiterhin noch verschiedene filmbildende Polymere zugegeben werden. Die Verwendung von Vernetzern ist nicht offenbart.
- 15 DE-A 199 23 084 offenbart ein Chrom-freies wässriges Korrosionsschutzmittel, welches Hexafluoro-Anionen von Ti(IV), Si(IV) und/oder Zr(IV), eine Organophosphonsäure sowie ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares, filmbildendes organisches Polymer oder Copolymer enthält. Als polymere Bindemittel sind neben einer Vielzahl weiterer Polymere u.a. Acrylsäure und Methacrylsäure offenbart. Weiterhin wird auch
- 20 die Verwendung von Harnstoffderivaten, Epoxidharzen, (blockierten) Polyisocyanaten oder deren oligomeren Derivaten als Vernetzer offenbart. Epoxidharze, basierend auf Bisphenol A oder F-Einheiten und Epichlorhydrin, sind jedoch nicht wasserlöslich. Bei der bevorzugten Ausführungsform von DE-A 199 23 084 wird eine (Meth)acrylat-Dispersion optional in Kombination mit einem Epoxidharz eingesetzt. Dispersionen sind
- 25 jedoch generell weniger gut geeignet als homogene Lösungen, da einerseits die in Dispersionen vorhandenen Dispergierhilfsmittel und Tenside störend sein können und weiterhin die niedrige Viskosität eine nur sehr schlechte Filmdickeneinstellung ermöglicht. Homogene Systeme sind einfacher handhabbar, weil die Viskosität einfach durch den Gehalt des Lösemittels eingestellt werden kann. Die Kombination eines wasserlöslichen Polymers mit mehr als 50 Gew. % (Meth)acrylsäureeinheiten mit einem wasser-
- 30 löslichen Vernetzer ist in DE-A 199 23 084 nicht offenbart.
- EP-A 787 830 offenbart eine Chrom-freie Zusammensetzung zur Behandlung metallischer Oberflächen, welche eine OH-Gruppen haltiges organisches Harz, Phosphorsäure und mindestens eine Metallion, bspw. Co, Cu, Fe, Mn, Sn oder V umfasst. In den
- 35 Beispielen sind auch Copolymere offenbart, die Acrylsäure und/oder Methacrylsäureeinheiten aufweisen. Die Menge der (Meth)acrylsäureeinheiten in den Copolymeren liegt jedoch bei jeweils deutlich unter 50 Gew. %. Daneben werden vor allem Acrylate als Comonomere eingesetzt. Bei den offenbarten Copolymeren handelt es sich nicht
- 40 um homogen wasserlösliche Polymere. Die Schrift erwähnt auch optional die Verwendung von Epoxy-Vernetzern. Die Kombination eines wasserlöslichen Polymers mit

mehr als 50 Gew. % (Meth)acrylsäureeinheiten mit einem wasserlöslichen Vernetzer ist jedoch nicht offenbart.

5 JP-A 56-000279 offenbart ein Cr-freies Verfahren zur Oberflächenbehandlung, bei dem man die Oberfläche von Zn oder verzinktem Stahl mit einer wässrigen Lösung eines Polyamins sowie eines Metallsalzes von Phytinsäure behandelt. Die Verwendung von Vernetzern ist nicht offenbart.

10 In unserer noch unveröffentlichten Anmeldung DE 103 07 973.4 ist die Verwendung von Carboxylat-reichen Polymeren zur Passivierung von Metallen beschrieben. Die Verwendung von Vernetzern ist nicht offenbart.

15 Neben dem Erreichen eines sehr guten Korrosionsschutzes muss ein Chrom-freies Verfahren zum Passivieren aber auch noch eine Reihe verfahrenstechnischer Anforderungen erfüllen.

20 Die Passivierung wird technisch beispielsweise so vorgenommen, indem man die zu passivierenden Werkstücke in eine passivierende Lösung eintaucht. Lose Werkstücke (z. B. Schrauben) können hierzu in eine Trommel gefüllt und die Trommel eingetaucht werden. Größere Werkstücke können auch auf ein geeignetes Gestell montiert und das Gestell eingetaucht werden. Beim Tauchverfahren kann die Kontaktzeit zwischen der passivierenden Lösung und dem Werkstück vom Fachmann vergleichsweise frei bestimmt werden, und somit können auch recht dicke Passivierungsschichten erhalten werden. Die Kontaktzeit kann durchaus im Bereich von Minuten liegen. Komplexere
25 Werkstücke werden bei dieser Technik üblicherweise erst zusammengefügt, beispielsweise aus Stahlteilen zusammen geschweisst und dann als Ganzes verzinkt und passiviert.

30 Zur Herstellung von flächigen metallischen Werkstücken wie beispielsweise Automobilteilen, Karosserieteilen, Geräteverkleidungen, Fassadenverkleidungen, Deckenverkleidungen oder Fensterprofilen werden Metallbleche mittels geeigneter Techniken wie Stanzen, Bohren, Falzen, Profilieren und/oder Tiefziehen ausgeformt. Größere Bauteile, wie beispielsweise Automobilkarosserien werden gegebenenfalls durch Verschweißen mehrerer Einzelteile zusammengefügt. Das Rohmaterial hierzu sind üblicherweise
35 lange Metallbänder, die durch Walzen des Metalls hergestellt und zum Lagern und Transportieren zu Rollen (sogenannten „Coils“) aufgewickelt werden.

40 Das Verzinken und Passivieren derartiger Metallbänder wird großtechnisch in kontinuierlichen Anlagen vorgenommen. Das Metallband wird zunächst zum Verzinken durch eine Vorrichtung zum Verzinken, z.B. eine Wanne mit geschmolzenem Zink gefahren, und anschließend direkt weiter durch eine weitere Vorrichtung zum Passivieren, beispielsweise ebenfalls eine Wanne oder eine Spülvorrichtung. Im Regelfalle werden

- noch weitere Verfahrensschritte kontinuierlich vorgenommen, beispielsweise Reinigungs- oder Spülschritte oder auch das Aufbringen einer ersten Lackschicht auf die Passivierungsschicht. Typische Geschwindigkeiten, mit denen Metallbänder durch die kontinuierlichen Anlagen gefahren werden, liegen bei 50 bis 100 m/min. Dies bedeutet, dass die Kontaktzeit zwischen der metallischen Oberfläche und der zum Passivieren eingesetzten Zubereitung nur kurz ist. Üblicherweise stehen zum Behandeln nur wenige Sekunden zur Verfügung. Ein großtechnisch geeignetes Verfahren muss daher mit nur kurzen Kontaktzeiten dennoch ausreichende Ergebnisse aufweisen.
- 10 Aufgabe der Erfindung war es daher, ein verbessertes, im Wesentlichen Cr-freies Verfahren zum Passivieren von metallischen Oberflächen aus Zn, Zn-Legierungen, Al oder Al-Legierungen bereit zu stellen, welches gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Korrosionsschutz bietet und bei welchem zu einem zufriedenstellenden Ergebnis dennoch nur kurze Kontaktzeiten zwischen der metallischen Oberfläche und der
- 15 zum Passivieren eingesetzten Zubereitung erforderlich sind. Insbesondere sollte das Verfahren auch kontinuierlich durchgeführt werden können.

Dementsprechend wurde ein im Wesentlichen Chrom-freies Verfahren zum Passivieren von metallischen Oberflächen aus Zn, Zn-Legierungen, Al oder Al-Legierungen gefunden, bei dem man die Oberfläche des Metalls mit einer sauren, wässrigen Zubereitung eines Polymers, welches -COOH-Gruppen und/oder deren Salze umfasst, behandelt, wobei die zur Behandlung eingesetzte Zubereitung (Z) mindestens

- (a) mindestens ein im wesentlichen unvernetztes, wasserlösliches Polymer oder Copolymer (A), welches mindestens 50 Gew. % (Meth)acrylsäureeinheiten umfasst, sowie
- (b) Wasser oder ein mindestens 50 Gew. % Wasser enthaltendes, wässriges Lösemittelgemisch (B) umfasst,

und man die Oberfläche weiterhin mit mindestens einem wasserlöslichen Vernetzer behandelt, wobei der Vernetzer mindestens 2 vernetzende Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe von Aziran-, Oxiran- oder Thiirangruppen umfasst, welche mittels einer mindestens 2 C-Atome umfassenden, verknüpfenden Gruppe (X) miteinander verbunden sind, das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n des Vernetzers 112 bis 5000 g/mol beträgt, und man die Behandlung mit dem Vernetzer vor, nach oder gleichzeitig mit der Behandlung mit der Zubereitung (Z) vornimmt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei der metallischen Oberfläche um die Oberfläche eines Bandmetalles und weiterhin bevorzugt wird die Passivierung mittels eines kontinuierlichen Verfahrens vorgenommen.

- 5 Die Erfindung betrifft weiterhin eine Passivierungsschicht auf einer metallischen Oberfläche aus Zn, Zn-Legierungen, Al oder Al-Legierungen, die durch das Verfahren erhältlich ist, metallische Oberflächen umfassend eine derartige Passivierungsschicht sowie eine Zubereitung zum Passivieren.

- 10 Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen:

Der Begriff „im Wesentlichen Chrom-frei“ im Sinne dieser Erfindung bedeutet, dass die eigentliche passivierende Wirkung durch das eingesetzte Polymer in Kombination mit dem Vernetzer sowie gegebenenfalls weiteren Komponenten der Zubereitung hervorgerufen wird. Es soll jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass geringe Mengen von Chrom-Verbindungen zur Feinsteuerung der Eigenschaften der Passivierungsschicht zugegeben werden könnten. Die Menge sollte aber 10 Gew. %, bevorzugt 5 Gew. % und besonders bevorzugt 2 Gew. % bezüglich der Menge von eingesetztem Polymer und Vernetzer zusammen nicht überschreiten, wobei außerdem ein Gehalt von 2 Gew. %

15 20 %, bevorzugt 1 Gew. % und besonders bevorzugt 0,5 Gew. % Chrom bezüglich aller Bestandteile der Zusammensetzung nicht überschritten werden sollte. Falls Chrom-Verbindungen eingesetzt werden sollen, sollten bevorzugt Cr(III)-Verbindungen eingesetzt werden. Der Cr(VI)-Gehalt soll aber in jedem Falle so gering gehalten werden, dass der Cr(VI)-Gehalt auf dem passivierten Metall 1 mg/m² nicht überschreitet.

25 Bevorzugt umfasst die zur Passivierung eingesetzte Zubereitung kein Cr(VI) und besonders bevorzugt keinerlei Chromverbindungen, und auch bei keinem anderen Verfahrensschritt werden bewusst Chrom-Verbindungen gleich welcher Oxidationsstufe eingesetzt. Aber selbst in diesem Falle können indirekt und an sich unbeabsichtigt geringe Mengen Chrom in das Verfahren eingeschleppt werden. Sofern nämlich zu dem erfindungsgemäßen Verfahren Zink- oder Aluminium-Legierungen eingesetzt werden, welche Chrom als Legierungsbestandteil umfassen, oder verzinkter Stahl, bei dem das Eisen mit Chrom legiert ist, ist es immer im Bereich des Möglichen, dass geringe Mengen Chrom im zu behandelnden Metall durch die für das Verfahren eingesetzte Zubereitung gelöst werden und dementsprechend an sich unbeabsichtigt in die Zubereitung gelangen können. Auch beim Einsatz derartiger Metalle und den daraus resultierenden Konsequenzen soll das Verfahren als „im Wesentlichen Chrom-frei“ angesehen werden.

30 35

Bei den metallischen Oberflächen, die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens passiviert werden, handelt es sich um Oberflächen aus Zn, Zn-Legierungen, Al oder Al-Legierungen. Es kann sich dabei um die Oberflächen von vollständig aus den besagten Metallen bzw. Legierungen bestehenden Körpern beziehungsweise Werkstücken handeln. Es kann sich aber auch um die Oberflächen von mit Zn, Zn-Legierungen, Al oder Al-Legierungen beschichteten Körpern handeln, wobei die Körper aus anderen Materialien, beispielsweise aus anderen Metallen, Legierungen, Polymeren oder Verbundwerkstoffen bestehen kann. Insbesondere kann es sich um die Oberfläche von verzinktem Eisen oder Stahl handeln. In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens handelt es sich um die Oberfläche eines Bandmetalles, insbesondere um elektrolytisch verzinkten oder heißverzinkten Stahl.

Zn- oder Al-Legierungen sind dem Fachmann bekannt. Je nach dem gewünschten Anwendungszweck wählt der Fachmann Art und Menge von Legierungsbestandteilen aus. Typische Bestandteile von Zink-Legierungen umfassen insbesondere Al, Pb, Si, Mg, Sn, Cu oder Cd. Typische Bestandteile von Aluminium-Legierungen umfassen insbesondere Mg, Mn, Si, Zn, Cr, Zr, Cu oder Ti. Es kann sich auch um Al/Zn-Legierungen handeln, bei denen Al- und Zn in annähernd gleicher Menge vorhanden sind. Mit derartigen Legierungen beschichteter Stahl ist kommerziell erhältlich.

Die zum Passivieren eingesetzte Zubereitung (Z) umfasst mindestens ein wasserlösliches, unvernetztes Polymer oder Copolymer (A), welches mindestens 50 Gew. % (Meth)acrylsäureeinheiten (a1) umfasst. Die COOH-Gruppen können auch ganz oder teilweise als Salze vorliegen, beispielsweise als Ammonium- oder Na-Salze.

Der Begriff wasserlöslich im Sinne dieser Erfindung soll bedeuten, dass das oder die eingesetzten Polymere bzw. Copolymere (A) homogen wasserlöslich sein sollen. Wässrige Dispersionen von vernetzten Polymerpartikeln an sich wasserunlöslicher Polymerer gehören nicht zum Umfange dieser Erfindung.

Bevorzugt sollten die eingesetzten (Co)polymere lückenlos mit Wasser mischbar sein, auch wenn dies nicht in jedem Falle absolut notwendig ist. Sie müssen aber zumindest in einem solchen Maße wasserlöslich sein, dass die Passivierung mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich ist. Im Regelfalle sollten die eingesetzten (Co)polymere eine Löslichkeit von mindestens 50 g/l, bevorzugt 100 g/l und besonders bevorzugt mindestens 200 g/l aufweisen.

Dem Fachmann auf dem Gebiet wasserlöslicher Polymere ist bekannt, dass die Löslichkeit COOH-Gruppen-haltiger Polymere in Wasser vom pH-Wert abhängig sein kann. Als Bezugspunkt soll daher jeweils der für den jeweiligen Einsatzzweck gewünschte pH-Wert gewählt werden. Ein (Co)polymer, welches bei einem bestimmten

pH-Wert eine nicht ausreichende Löslichkeit für den vorgesehenen Einsatzzweck hat, kann bei einem anderen pH-Wert eine ausreichende Löslichkeit aufweisen.

5 Bei dem Polymer oder Copolymer (A) kann es sich um reine Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure handeln.

10 Bevorzugt handelt es sich bei (A) aber um ein Copolymer, welches 50 bis 99 Gew. % (Meth)acrylsäureeinheiten (Aa) sowie zusätzlich 1 bis 50 Gew. % mindestens eines weiteren, von (Meth)acrylsäure verschiedenen, ethylenisch ungesättigten Comonomers umfasst.

15 Bevorzugt umfasst das Copolymer 60 bis 95 Gew. %, besonders bevorzugt 65 bis 90 Gew. % und ganz besonders bevorzugt 70 bis 85 Gew. % (Meth)acrylsäureeinheiten (Aa).

Die Comonomere müssen eine Reihe von Anforderungen erfüllen: Sie müssen mit (Meth)acrylsäure sowie ggf. weiteren Comonomeren copolymerisierbar sein. Weiterhin muss auch das Copolymer (A) wasserlöslich sein.

20 Bei dem mindestens einen Comonomer handelt es sich insbesondere um mindestens ein von (Meth)acrylsäure verschiedenes Comonomer (Ab), welches über eine ethylenisch ungesättigte Gruppe und über eine saure Gruppe verfügt. Dabei kann es sich ebenfalls um Carboxylatgruppen, aber auch um andere saure Gruppen wie beispielsweise Phosphorsäure-, Phosphonsäure- oder Sulfonsäuregruppen handeln. Die Comonomere können jeweils nur über gleichartige oder auch über verschiedenartige saure Gruppen verfügen. Selbstverständlich können auch mehrere verschiedene Comonomere (Ab) mit sauren Gruppen eingesetzt werden.

30 Beispiele von Comonomeren (Ab) umfassen COOH-Gruppen aufweisende Säuren der allgemeinen Formel $\text{RHC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ mit $n=1$ bis 8, und $\text{R}=\text{H}$ oder C_1 bis C_3 wie beispielsweise Vynlessigsäure, Crotonsäure oder Isocrotonsäure, zwei COOH-Gruppen aufweisende ungesättigte Säuren wie Maleinsäure oder Fumarsäure, Phosphonsäuregruppen aufweisende Säuren wie Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure oder 3-Butenylphosphonsäure, Phosphorsäuregruppen aufweisende Säuren wie Phosphorsäuremonovinylester, Phosphorsäuremonoallylester, Phosphorsäure(mono-3-butenyl)ester oder (Meth)acrylsäure(phosphonoxyethyl)ester oder Sulfonsäuregruppen aufweisende Säuren wie Styrolsulfonsäure.

Beispiele besonders geeigneter Comonomerer (Ab) umfassen Maleinsäure, Fumarsäure und Vinylphosphonsäure.

5 Bevorzugt sind 2 bis 50 und besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew. % weiterer Comonomerer (Ab) vorhanden.

Das Copolymer (A) kann weiterhin noch ein oder mehrere Comonomere (Ac) umfassen, welche eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, aber keine saure Gruppe umfassen. Beispiele derartiger Monomerer umfassen Olefine wie Ethylen, Propylen oder Styrol, Ester aus Vinylalkohol und Monocarbonsäuren, insbesondere wie Vinylacetat oder Vinylpropionat sowie weiterhin insbesondere (Meth)acrylate mit verschiedensten Alkoholresten wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat oder 2-Ethylhexyl(meth)acrylat. Es kann sich weiterhin auch um OH-Gruppen aufweisende Monomere handeln, wie beispielweise p-Vinylphenol oder insbesondere ethoxylierte oder propoxylierte (Meth)acrylsäure.

10
15

Die Comonomere (Ac) werden zur Feinsteuerung der Eigenschaften eingesetzt. Falls vorhanden, so wird deren Menge je nach den gewünschten Eigenschaften der Polymeren, beispielsweise deren Löslichkeit bestimmt. Die Menge sollte aber im Regelfalle 30 Gew. %, bevorzugt 20 Gew. %, besonders bevorzugt 10 Gew. % und ganz besonders bevorzugt 5 Gew. % nicht übersteigen.

20

Die Copolymere (A) können nach dem Fachmann bekannten Verfahrensweisen hergestellt werden. Bevorzugt werden die Polymere und/oder Copolymere durch radikalische Copolymerisation der genannten Komponenten (Aa) sowie gegebenenfalls (Ab) und/oder (Ac) hergestellt. Monomere mit mehr als einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, die entsprechend vernetzend wirken, können in Spezialfällen zur Feinsteuerung der Eigenschaften eingesetzt werden. Sie sollten aber allenfalls in ganz geringer Menge eingesetzt, so dass das Polymer im wesentlichen unvernetzt bleibt. Die Menge eines vernetzenden Monomers sollte im Regelfalle 1 Gew. %, bevorzugt 0,5 Gew. % nicht überschreiten und bevorzugt wird gar keines verwendet.

25
30

Die Herstellung der Polymere kann auch erfolgen, indem man im Falle der sauren Monomere zur Polymerisation nicht die freien Säuren einsetzt, sondern in Form von deren Salzen, Estern, Anhydriden oder anderen hydrolysierbaren Derivaten. Freie Säuregruppen lassen sich daraus dann in einem separaten Schritt durch Hydrolyse, ggf. unter Verwendung geeigneter Basen erhalten. Insbesondere Maleinsäure wird üblicherweise in Form von Maleinsäureanhydrid polymerisiert und erst nach der Polymerisation, oder eventuell sogar erst in der Zubereitung hydrolysiert.

35

40

Das mittlere Molekulargewicht der eingesetzten (Co)polymere ist nicht prinzipiell beschränkt, solange die (Co)polymere noch in ausreichendem Maße homogen wasserlöslich sind. Es wird vom Fachmann je nach dem gewünschten Anwendungszweck bestimmt. Durch die Wahl eines bestimmten Molekulargewichtes lässt sich vom Fachmann beispielsweise die Viskosität der Zubereitung beeinflussen und für den gewünschten Zweck gezielt einstellen. Im Allgemeinen beträgt das Gewichtsmittel M_w der Polymere 500 bis 2 000 000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 1 000 000, besonders bevorzugt 2000 bis 500 000 g/mol und ganz besonders bevorzugt 3000 bis 300 000 g/mol.

- 10 Besonders bevorzugt handelt es sich dem Copolymer (A) um eines aufgebaut aus (Meth)acrylsäure und Maleinsäureanhydrid, insbesondere aus 70 bis 80 Gew. % (Meth)acrylsäure sowie 20 bis 30 Gew. % Maleinsäureanhydrid.

- 15 Weiterhin bevorzugt kann neben (Meth)acrylsäure und Maleinsäureanhydrid noch Vinylphosphonsäure als weiteres Comonomer in Mengen von 1 bis 30 Gew. %, bevorzugt 1 bis 20 Gew. % und besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew. % eingesetzt werden. Ein bevorzugtes Copolymer kann beispielsweise aus 70 bis 80 Gew. % (Meth)acrylsäure, 15 bis 25 Gew. % Maleinsäureanhydrid sowie 1 bis 10 Gew. % Vinylphosphonsäure aufgebaut sein.

- 20 Die Maleinsäureanhydrideinheiten werden unmittelbar am Beginn, parallel oder im Anschluss an die Polymerisation zu Maleinsäureeinheiten hydrolysiert, bevorzugt mit einer Base wie beispielsweise Triethanolamin.

- 25 Als Komponente (b) umfasst die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzte Zubereitung (Z) bevorzugt nur Wasser oder ein mindestens 50 Gew. % Wasser enthaltendes, wässriges Lösemittelgemisch. Falls ein wässriges Gemisch eingesetzt wird, umfasst das Gemisch bevorzugt mindestens 65 Gew. %, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew. % und ganz besonders bevorzugt mindestens 95 Gew. % Wasser. Die
- 30 Angaben beziehen sich jeweils auf die Gesamtmenge aller Lösemittel. Weitere Komponenten eines Gemisches sind mit Wasser mischbare Lösungsmittel. Beispiele umfassen Monoalkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol, höhere Alkohole wie Ethylenglykol oder Polyetherpolyole und Etheralkohole wie Butylglykol oder Methoxypropanol.

- 35 Bevorzugt wird nur Wasser als Lösemittel eingesetzt.

- Die Konzentration der Polymere oder Copolymere (A) in der Zubereitung wird vom Fachmann je nach dem gewünschten Anwendungszweck bestimmt. Beispielsweise
- 40 hängt die Dicke der Passivierungsschicht von der gewählten Verfahrenstechnik ab, aber auch beispielsweise von der Viskosität der zum Passivieren eingesetzten Zusammensetzung. Im allgemeinen bewährt hat sich eine Konzentration von 0,01 g/l bis

500 g/l, bevorzugt 0,1 g/l bis 200 g/l, und besonders bevorzugt 0,5 g/l bis 5 g/l. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die einsatzfertige Zubereitung. Es ist im Regelfalle möglich, zunächst ein Konzentrat herzustellen, welches erst vor Ort mit Wasser oder optional anderen Lösemittelgemischen auf die gewünschte Konzentration verdünnt wird.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Zubereitung (Z) ist sauer. Sie weist im Allgemeinen einen pH-Wert von 1 bis 6 auf, wobei je nach Substrat und Applikationsart sowie Einwirkungsdauer der Zubereitung (Z) auf die Oberfläche engere pH-Bereiche gewählt sein können. Beispielsweise stellt man den pH-Wert zur Behandlung von Aluminiumoberflächen vorzugsweise auf den Bereich von 2 bis 4 und bei Behandlung von Zink oder verzinktem Stahl vorzugsweise auf den Bereich von 2 bis 5 ein.

Der pH-Wert der Zubereitung kann einerseits durch die Art und Konzentration der COOH-Gruppen aufweisenden Polymere oder Copolymere gesteuert werden und ergibt sich somit automatisch.

Die Zubereitung kann aber optional auch noch mindestens eine anorganische oder organische Säure oder deren Mischungen umfassen. Beispiele geeigneter Säuren umfassen phosphor-, schwefel- oder stickstoffhaltige Säuren wie Phosphorsäure, Phosphonsäure, Schwefelsäure, Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure, Amidosulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, m-Nitrobenzolsulfonsäure und Derivaten davon, Salpetersäure, Flusssäure, Salzsäure, Borsäure, Ameisensäure, Oxalsäure oder Essigsäure. Bevorzugt wird die Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , Ameisensäure oder Essigsäure. Besonders bevorzugt sind H_3PO_4 und/oder HNO_3 . Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Säuren eingesetzt werden.

Die Art und Konzentration der Säure in der Zubereitung (Z) wird vom Fachmann je nach dem gewünschten Anwendungszweck und pH-Wert bestimmt. Im allgemeinen bewährt hat sich eine Konzentration von 0,01 g/l bis 30 g/l, bevorzugt 0,05 g/l bis 3 g/l, und besonders bevorzugt 0,1 g/l bis 5 g/l.

Erfindungsgemäß wird für das Verfahren weiterhin mindestens ein wasserlöslicher Vernetzer eingesetzt, wobei der Vernetzer mindestens 2 vernetzende Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe von Aziran-, Oxiran- oder Thiirangruppen umfasst. Im Regelfalle weisen die eingesetzten Vernetzer jeweils nur eine Art vernetzender Gruppen auf, auch wenn in Spezialfällen Abweichungen von dieser Regel möglich sein sollen. Ebenso ist es beim Einsatz mehrerer verschiedener Vernetzer bevorzugt, wenn diese nur eine Art vernetzender Gruppen aufweisen.

Bevorzugt sollten die eingesetzten Vernetzer lückenlos mit Wasser mischbar sein, auch wenn dies nicht in jedem Falle absolut notwendig ist. Sie müssen aber zumindest in einem solchen Maße wasserlöslich sein, dass die Passivierung mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich ist. Im Regelfalle sollten die eingesetzten Vernetzer eine Löslichkeit in Wasser von mindestens 10 g/l, bevorzugt 30 g/l und besonders bevorzugt mindestens 60 g/l aufweisen.

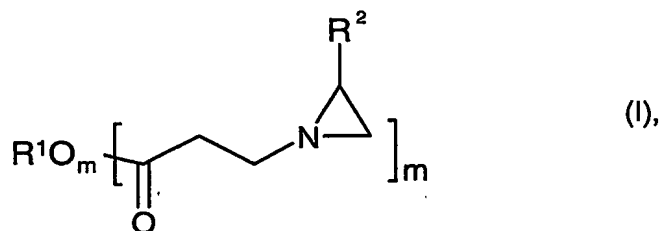
Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n des Vernetzers beträgt 112 bis ca. 5000 g/mol, bevorzugt 150 bis 2500 g/mol und besonders bevorzugt 200 bis 2000 g/mol.

Die mindestens zwei vernetzenden Gruppen sind mittels einer mindestens 2 C-Atome umfassenden verknüpfenden Gruppe X miteinander verbunden. Bei Oxiran- und Thiran-Gruppen ist naturgemäß eine Verknüpfung nur in 2 bzw. 3-Stellung des Dreiringes möglich. Bei Aziran-Gruppen kommt zusätzlich auch die 1-Stellung in Frage. Dies ist auch die bevorzugte Stellung. Bevorzugt sind Oxiran- oder Aziran-Vernetzer.

Bei der verknüpfenden Gruppe X kann es sich um eine geradkettige, verzweigte oder cyclische aliphatische, aromatische oder araliphatische Gruppe handeln, welche auch noch zusätzliche Heteroatome oder Substituenten aufweisen kann. Bevorzugt handelt es sich bei der verknüpfenden Gruppe um eine geradkettige oder verzweigte aliphatische Gruppe, bei der nicht benachbarte Kohlenstoffatome auch durch O-Atome ersetzt sein können.

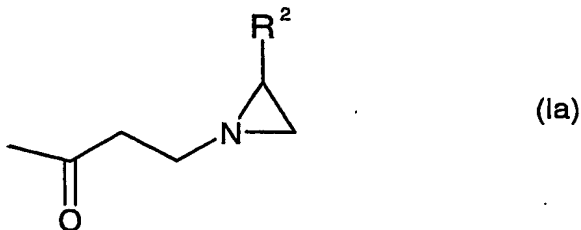
Die Vernetzer umfassen mindestens 2 vernetzende Gruppen. Die Anzahl der vernetzenden Gruppen ist nach oben nicht prinzipiell beschränkt. Bewährt hat sich aber eine Zahl von 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 und besonders bevorzugt 3 bis 6 vernetzenden Gruppen.

Insbesondere bewährt zur Ausführung der vorliegenden Erfindung haben sich mindestens zwei Aziran-Gruppen aufweisende Vernetzer der allgemeinen Formel (I)



wobei es sich bei m um eine natürliche Zahl ≥ 2 handelt. Bevorzugt handelt es sich bei m um eine natürliche Zahl von 2 bis 6. Bei R^2 handelt es sich um H und/oder eine Methylgruppe. Bevorzugt umfasst ein Vernetzermolekül nur die gleichen Reste R^2 an den vernetzenden Gruppen und besonders bevorzugt handelt es sich bei R^2 um ein H-Atom.

Bei dem Rest R^1O_m - handelt es sich um einen m-wertigen, aliphatischen Alkoxyrest. Der Rest weist mindestens m O-Atome auf, an die m Reste der allgemeinen Formel (Ia)



5 angebunden sind. Die Aziran-Gruppen sind also jeweils über verknüpfende Gruppen mit dem Rest R^1O_m - verbunden.

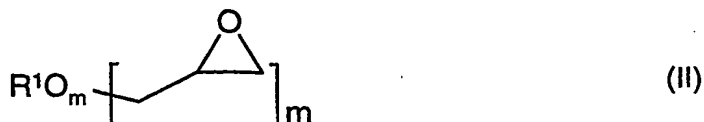
Die aliphatischen Alkoxyreste R^1O_m - können weitere O-Atome oder andere Heteroatome wie beispielsweise N im Rest R^1 aufweisen. Sie leiten sich von den entsprechenden aliphatischen Alkoholen $R^1(OH)_{m'}$ ab, wobei $m' \geq m$ ist.

Beispiele für geeignete Alkohole umfassen Glykol, Propandiol, Butandiol, Butendiol, Butindiol, Pentandiol, Hexandiol, Diglykol, Triglykol, Oligo- oder Polyethylenglykol, Glycerin, Polypropylenglykol, Neopentylglykol, Polyglycerin, Trimethylolmethan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Tris(hydroxymethyl)amin, Tris(hydroxyethyl)amin, Tris(hydroxypropyl)amin, Pentaerythrit, Bis(trimethylolpropan) oder Zucker, wie zum Beispiel Glucose oder Sorbitol. Die Alkohole können auch noch mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid zur di- oder höherfunktionellen Polyetherolen umgesetzt werden. Bevorzugt werden ausschließlich ethoxylierte Produkte eingesetzt. Bei den Alkoholen kann es sich auch um Oligomere bzw. Polymere geeigneten Molekulargewichtes handeln, welche Vinylalkoholeinheiten umfassen, wie beispielsweise Polyvinylalkohol bzw. Polyvinylalkohol-Copolymere.

Bevorzugt zur Ausführung dieser Erfindung eignen sich Glykol, Butandiol, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Pentaerythrit, sowie deren Polyetherole auf Basis von Ethylenoxid, besonders bevorzugt ist Trimethylolpropan.

Zur Herstellung der Vernetzer der allgemeinen Formel (I) kann zunächst ein m' -wertiger Alkohol der allgemeinen Formel $R^1(OH)_{m'}$ mit (Meth)acrylsäure oder einem geeigneten (Meth)acrylsäurederivat zu einem (Meth)acrylsäureester umgesetzt werden. Es müssen nicht alle OH-Gruppen des Alkohols umgesetzt werden, solange zumindest 2 umgesetzt werden. Zur Ausführung dieser Reaktion eignet sich insbesondere (Meth)acrylsäureanhydrid. Der erhaltene Ester wird in einem zweiten Reaktionsschritt mit Aziran oder 2-Methylaziran umgesetzt, wobei das Aziran mittels einer Michael-Addition an die Doppelbindung der (Meth)acrylsäureeinheit addiert wird. Azirangruppen umfassende Vernetzer von Formel (I) sind auch kommerziell erhältlich, beispielsweise als Corial® Härter (Fa. BASF AG)

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung haben sich mindestens zwei Oxiran-Gruppen aufweisende Vernetzer der allgemeinen Formel (II)



5

bewährt, wobei es sich bei m um eine natürliche Zahl ≥ 2 handelt. Bevorzugt handelt es sich bei m um eine natürliche Zahl von 2 bis 6.

Die Abkürzung R^1O_m - hat dabei die oben aufgeführte Bedeutung. Bevorzugte Reste in den Vernetzern (II) leiten sich von Glycerin, Oligoglycerinen, insbesondere Di- oder Triglycerin, Glykol oder Polyethylenglykolen der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ ab, wobei n bevorzugt für 2 bis 25 steht.

10

Zur Herstellung der Vernetzer der Formel (II) kann ein Polyalkohol der allgemeinen Formel $\text{R}^1(\text{OH})_m$ mit Glycidylchlorid umgesetzt werden. Es müssen nicht alle OH-Gruppen des Alkohols umgesetzt werden, solange zumindest 2 umgesetzt werden. Verschiedene Oxirangruppen umfassende Vernetzer der Formel (II) sind kommerziell erhältlich, beispielsweise unter der Marke Denacol® (Fa. Nagase Chemicals Ltd.).

15

Der Fachmann trifft unter den prinzipiell möglichen Vernetzern eine geeignete Auswahl je nach den gewünschten Passiverungsbedingungen und den gewünschten Eigenschaften der Passivierungsschicht.

20

Die erfindungsgemäß eingesetzten wasserlöslichen Vernetzer können in der Zubereitung (Z) gelöst sein, so dass die Behandlung der metallischen Oberfläche mit dem Vernetzer und die Behandlung mit der Zubereitung gleichzeitig erfolgen.

25

Es ist aber auch möglich, die Oberfläche mit dem Vernetzer in einem separaten Schritt vor und/oder nach der Behandlung mit der Zubereitung zu behandeln. Letzteres ist insbesondere empfehlenswert, wenn der Vernetzer in der gewählten Zubereitung und den gewählten Passivierungsbedingungen nicht völlig inert ist, sondern mit den Komponenten der Zubereitung reagiert. Unerwünschte Reaktionen werden auch vorteilhaft vermieden, indem man den Vernetzer erst unmittelbar vor der Anwendung in die Zubereitung einmischt.

30

Das Verhältnis des Vernetzers zum Polymer wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften bestimmt. Bewährt hat sich im Regelfalle ein Gewichtsverhältnis von Polymer zu Vernetzer von 0,05 : 1 bis 50 : 1, bevorzugt 0,1 bis 20:1 und besonders bevorzugt 0,5:1 bis 10:1.

35

Die Zubereitung kann über die genannten Komponenten noch optional weitere Komponenten umfassen.

Bei den optional vorhandenen Komponenten kann es sich beispielsweise um Übergangsmetallionen und -verbindungen, beispielsweise des Ce, Ni, Co, V, Fe, Zn, Zr, Ca, Mn, Mo, W, Ti, Zr, Hf, Bi, Cr und/oder der Lanthaniden handeln. Falls Cr vorhanden ist, sollten die eingangs definierten Mengen nicht überschritten werden. Bevorzugt werden keine Cr(VI)-Verbindungen eingesetzt, besonders bevorzugt überhaupt keine Chrom-Verbindungen. Es kann sich auch um Verbindungen von Hauptgruppenelementen handeln, wie beispielsweise Si und/oder Al. Die Verbindungen können beispielsweise in Form der jeweiligen Aqua-Komplexe eingesetzt werden. Es kann sich aber auch um Komplexe mit anderen Liganden handeln, wie beispielsweise Fluorid-Komplexe von Ti(IV), Zr(IV) oder Si(IV) oder Oxometallate wie beispielsweise MoO_4^{2-} oder WO_4^{2-} . Weiterhin können auch Komplexe mit typischen chelatbildenden Liganden wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Hydroxyethylendiamintriessigsäure (HEDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA) oder Methylglycindiessigsäure (MGDA) eingesetzt werden.

Weitere optionale Komponenten umfassen oberflächenaktive Verbindungen, Korrosionssinhibitoren oder typische Galvanohilfsmittel.

Der Fachmann trifft unter den prinzipiell möglichen optionalen Komponenten sowie ihren Mengen je nach der gewünschten Anwendung eine entsprechende Auswahl.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Passivieren metallischer Oberflächen wird die Oberfläche des Metalls mit der Zubereitung (Z) sowie mit dem Vernetzer behandelt, beispielsweise durch Sprühen, Tauchen oder Aufwalzen. Nach einem Tauchprozess kann man zum Entfernen überschüssiger Behandlungslösung das Werkstück abtropfen lassen; bei Blechen, Metallfolien oder dergleichen lässt sich überschüssige Behandlungslösung aber beispielsweise auch abquetschen oder abrakeln. Bei der Behandlung werden zumindest Teile des eingesetzten Polymers sowie weitere Komponenten der Zubereitung von der Oberfläche des Metalls chemisorbiert, so dass eine feste Bindung zwischen Oberfläche und dem Komponenten zustande kommt. Die Behandlung mit der Zubereitung erfolgt im Regelfalle bei Raumtemperatur ohne dass damit höhere Temperaturen prinzipiell ausgeschlossen werden sein sollen.

Falls der Vernetzer nicht in der Zubereitung enthalten ist, wird der Vernetzer bevorzugt ebenfalls in Wasser gelöst, und durch beispielsweise Sprühen, Walzen oder Tauchen vor und/oder nach der Behandlung mit der Zubereitung ohne Vernetzer auf die Metalloberfläche aufgebracht. Selbstverständlich kann auch ein Teil des Vernetzers in der Zubereitung enthalten sein, während ein zweiter Teil des Vernetzers in einem separaten Schritt aufgebracht wird.

Es kann sich bei der Behandlung um einen sogenannten „No-rinse“ Prozess handeln, bei dem die Behandlungslösung unmittelbar nach dem Aufbringen ohne Abspülen direkt in einem Trockenofen eingetrocknet wird.

- 5 Es ist aber auch möglich, die Oberfläche nach der Behandlung mit einer Reinigungsflüssigkeit, insbesondere mit Wasser, nachzuspülen, um Reste der erfindungsgemäß eingesetzten Zubereitung von der Oberfläche zu entfernen.

- 10 Die Vernetzung des Polymers durch den Vernetzer kann auch bei Raumtemperatur erfolgen. Bevorzugt wird aber nach der Behandlung des Metalles mit der Zubereitung sowie dem Vernetzer die Metalloberfläche erwärmt. Bewährt hat sich hierbei eine Temperatur von 30°C bis 120°C, bevorzugt 40°C bis 100°C und besonders bevorzugt 50°C bis 80°C.

- 15 Die Behandlung der Metalloberfläche mit der Zubereitung und dem Vernetzer kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich erfolgen. Ein kontinuierliches Verfahren eignet sich insbesondere zum Behandeln von Bandmetallen. Das Metallband wird hierbei durch eine Wanne oder eine Sprühhvorrichtung mit der Zubereitung sowie optional eine Wanne oder Sprühhvorrichtung für den Vernetzer sowie optional durch weitere
20 Vor- oder Nachbehandlungsstationen gefahren.

- Die Behandlungsdauer wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Schicht, der zur Behandlung eingesetzten Zusammensetzung und den technischen Rahmenbedingungen festgelegt werden. Sie kann deutlich weniger als eine Sekunde
25 oder mehrere Minuten betragen. Beim kontinuierlichen Verfahren hat es sich besonders bewährt, die Oberfläche mit der Zubereitung für eine Dauer von 1 bis 60 s in Kontakt zu bringen.

- Ob man den Vernetzer der Zubereitung zugibt oder die Metalloberfläche in einem separaten Schritt mit dem Vernetzer behandelt, wird vom Fachmann je nach dem gewünschten Ergebnis sowie den Verhältnissen entschieden. Die Verwendung einer Zubereitung, welche den Vernetzer bereits enthält, ist einfacher und billiger durchzuführen, weil ein separater zweiter Verfahrensschritt nicht erforderlich ist.

- 35 Die Behandlung mit der Zubereitung und mit dem Vernetzer in zwei (oder drei) separaten Verfahrensschritten hat auf der anderen Seite den Vorteil, dass damit mehr verfahrenstechnische Freiheitsgrade gewonnen werden, die für besondere Effekte genutzt werden können.

- 40 Die den Vernetzer enthaltende Zubereitung kann im Regelfalle zumindest nicht für längere Zeit auf höhere Temperaturen erhitzt werden, weil ansonsten zumindest Teile des Vernetzers vorzeitig und unerwünscht mit dem Polymer, anderen Bestandteilen der

Zubereitung oder mit sich selbst reagieren. Durch derartige unerwünschte Nebenreaktionen können sich Eigenschaften der Passivierungsschicht verschlechtern und im ungünstigsten Falle sogar völlig unbrauchbare Ergebnisse erhalten werden. Die Behandlung muss in diesem Falle daher üblicherweise im wesentlichen bei Raumtemperatur stattfinden.

5

Wird die Behandlung mit dem Vernetzer in einem separaten Schritt durchgeführt, dann kann die Behandlung mit der Zubereitung bei deutlich höheren Temperaturen vorgenommen werden, beispielsweise bei 50 bis 80°C, ohne dass unerwünschte Reaktionen des Vernetzers zu befürchten sind. Dadurch können die Ausbildung der Passivierungsschicht beschleunigt und/oder andere Eigenschaften der Passivierungsschicht, wie beispielsweise deren Dicke beeinflusst werden. Die Behandlung mit dem Vernetzer erfolgt dann in einem separaten Schritt, beispielsweise mit einer Lösung des Vernetzers bei Raumtemperatur. Sie kann danach, aber auch vor der Behandlung mit der Zubereitung erfolgen.

10

15

Das erfindungsgemäße Verfahren kann optional auch noch einen oder mehrere Vorbehandlungsschritte umfassen. Beispielsweise kann die metallische Oberfläche vor dem Passivieren mit der erfindungsgemäß eingesetzten Zubereitung gereinigt werden, z.B. um Fette oder Öle zu entfernen. Weiterhin kann sie vor dem Passivieren auch gebeizt werden, um oxidische Beläge, Zunder, einen temporären Korrosionsschutz und dergleichen zu entfernen. Weiterhin muss die Oberfläche nach und zwischen derartigen Vorbehandlungsschritten auch gegebenenfalls mit Wasser gespült werden, um die Reste von Spüllösungen oder Beizlösungen zu entfernen.

20

25

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens ist eine Passivierungsschicht auf einer metallischen Oberfläche aus Zn, Zn-Legierungen, Al oder Al-Legierungen erhältlich. Die genaue Struktur und Zusammensetzung der Passivierungsschicht ist uns nicht bekannt. Sie umfasst aber neben den üblichen amorphen Oxiden des Aluminiums oder Zinks sowie ggf. weiterer Metalle auch die Reaktionsprodukte des Polymers sowie des Vernetzers sowie ggf. weitere Komponenten der Schicht. Die Zusammensetzung der Passivierungsschicht ist nicht homogen, sondern die Komponenten scheinen Konzentrationsgradienten aufzuweisen.

30

35

Die Dicke der Passivierungsschicht wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Schicht eingestellt. Im Regelfalle beträgt die Dicke 0,01 bis 3 µm, bevorzugt 0,1 bis 2,5 µm, und besonders bevorzugt 1 bis 2 µm. Die Dicke lässt sich beispielsweise über die Art und Menge der aufgetragenen Komponenten sowie die Einwirkzeit beeinflussen. Weiterhin lässt sie sich durch verfahrenstechnische Parameter beeinflussen, beispielsweise durch Abrakeln oder Abwalzen zu viel aufgetragener Behandlungslösung.

40

Die Dicke der Schicht wird dabei durch Differenzwägung vor und nach Einwirkung der erfindungsgemäß eingesetzten Zusammensetzung auf die Metalloberfläche unter der Annahme, dass die Schicht eine spezifische Dichte von 1 kg/l aufweist, ermittelt. Im Folgenden wird unter „Schichtdicke“ immer eine derartig ermittelte Größe verstanden,
5 unabhängig davon, welche spezifische Dichte die Schicht tatsächlich aufweist. Diese dünnen Schichten genügen, um einen hervorragenden Korrosionsschutz zu erzielen. Durch solche dünnen Schichten ist die Maßhaltigkeit der passivierten Werkstücke gewährleistet.

10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine metallische Oberfläche, welche die erfindungsgemäße Passivierungsschicht umfasst. Die Passivierungsschicht ist unmittelbar auf der eigentlichen Metalloberfläche aufgebracht. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich Bandmetall aus Stahl, welches eine Beschichtung aus Zn oder einer Zn-Legierung umfasst, und auf der eine erfindungsgemäße Passivierungsschicht aufgebracht ist.
15

Die metallische Oberfläche mit Passivierungsschicht kann in prinzipiell bekannter Art und Weise mit einer oder mehreren farb- oder effektgebende Lackschichten überlackiert werden. Typische Lacke, deren Zusammensetzung sowie typische Schichtfolgen
20 bei mehreren Lackschichten sind dem Fachmann prinzipiell bekannt.

Durch die erfindungsgemäße Verwendung eines wasserlöslichen Vernetzers lässt sich die Wirksamkeit der Passivierungsschicht gegenüber Schichten ohne Vernetzer deutlich steigern.
25

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher illustrieren:

Allgemeine Versuchsbeschreibung

30 Für die Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden Prüfbleche aus verzinktem Stahl (20 µm einseitige Zinkauflage) eingesetzt

In den Beispielen wurde folgende Blech-Vorbehandlung gewählt:
Unpassivierte Stahlbleche wurden 10 s in eine Reinigungslösung aus 0,5% HCl und
35 0,1% eines Alkylphenoethoxylats mit 10 Ethylenoxid-Einheiten getaucht, sofort mit Wasser abgespült und anschließend mit Stickstoff getrocknet.

Ansetzen der Zusammensetzungen zur Passivierung:
Jeweils 5%ige wässrige Lösungen des jeweils eingesetzten Polymere wurden homogenisiert und in ein Tauchbad gefüllt. Die Lösungen enthielten außerdem 0,1 Gew. %
40 von HNO₃ oder von H₃PO₄. Die vorgereinigten Bleche wurden 10 s eingetaucht und bei

Raumtemperatur getrocknet. Abschließend wurden die Ränder der passivierten Bleche abgeklebt, um Randeffekte auszuschließen.

Die Bleche wurden wie weiter unten beschrieben passiviert.

5

Die Dicke der Passivierungsschicht wurde durch Differenzwägung vor und nach Einwirken der erfindungsgemäß eingesetzten Zusammensetzung auf die Metalloberfläche und unter der Annahme, dass die Schicht eine spezifische Dichte von 1 kg/l aufweist, ermittelt. Im Folgenden wird unter „Schichtdicke“ immer eine derartig ermittelte Größe verstanden, unabhängig davon, welche spezifische Dichte die Schicht tatsächlich aufweist.

10

Die korrosionsinhibierende Wirkung wurde mittels eines Salzsprühtests nach DIN 50021 ermittelt. Je nachdem welche Art von Korrosionsschaden beobachtet wird, wird die Standzeit im Korrosionstest unterschiedlich definiert.

15

- Bilden sich weiße Flecken von im Allgemeinen mehr als 1 mm Durchmesser (Zn- oder Al-Oxid, sogenannter Weißrost), so wird die Standzeit als die Zeit angegeben, nach der das Schadbild dem Bewertungsgrad 8 in DIN EN ISO 10289 vom April 2001, Anhang B, Seite 19, entspricht.

20

- Bilden sich schwarze Flecken von im Allgemeinen weniger als 1 mm Durchmesser bevor sich Weißrostflecken bilden, so wird die Standzeit als die Zeit angegeben, nach der das Schadbild dem Bewertungsgrad 8 in DIN EN ISO 10289 vom April 2001, Anhang A, Seite 9, entspricht.

25

Beispiel 1:

Passivierungsschicht mit Aziridinvernetzer (I) und Acrylsäurecopolymer

30

Einmaliges Tauchen für 10 s in eine 5 Gew.% ige ethanolischen Lösung von Trimethylpropantris-(beta-aziridino)-propionat (Löslichkeit des Vernetzers in Wasser 60 g/l). Die Schichtdicke beträgt 0,6 µm.

35

Anschließend nochmaliges Tauchen für 10 s bei RT in eine 5%ige wässrige Lösung von Poly(acrylsäure-co-maleinsäure) in 0,1%iger HNO₃ mit einer gewichtsbezogenen Monomerenzusammensetzung von 80:20 und einem mit Triethanolamin eingestellten pH-Wert von 3,5. Das Blech zeigt nach 5-minütiger Abtrocknung/Härtung bei Raumtemperatur keine Veränderungen hinsichtlich der Farbe und des metallischen Glanzes zum Ursprungsblech. Die Schichtdicke beträgt 1,8 µm (Polymer + Vernetzer zusammen).

40

Es wurde ein Salzsprühtest bis zur Beurteilung 8 in einer 5% igen Salzsprühnebelatmosphäre bei 35°C durchgeführt. Die Verweilzeit/Standzeit bis Bewertung 8 war 50 h. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

5 Beispiel 2:

Passivierungsschicht mit Aziridinvernetzer [I] und Acrylsäurecopolymer

10 Einmaliges Tauchen für 10 s bei RT in eine 5%ige wässrige Formulierung aus Lösung 1 (85 Gew.% Trimethylolpropantris-(beta-aziridino)-propionat, 7,5% Diacetonalkohol und 2,5 %Triethylendiamin) und Trocknen des Bleches bei Raumtemperatur.

15 Anschließend nochmaliges Tauchen in Lösung 2 (5%ige wässrige Poly(acrylsäure-co-maleinsäure)lösung wie in Beispiel 1). Das Blech zeigt nach 5-minütiger Abtrocknung/Härtung bei Raumtemperatur keine Veränderungen hinsichtlich der Farbe und des metallischen Glanzes zum Ursprungsblech. Die Schichtdicke beträgt insgesamt 1,65 µm.

20 Es wurde ein Salzsprühtest wie oben beschrieben durchgeführt. Die Verweilzeit war 50 h. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 3:

Passivierungsschicht mit Oxiranvernetzer [II] und Acrylsäurecopolymer

25

Einmaliges Tauchen für 10 s bei RT in eine 5%ige wässrige Lösung einer Poly(acrylsäure-co-maleinsäure)lösung mit einer gewichtsbezogenen Monomerenzusammensetzung von 80:20 und einem mit Triethanolamin eingestellten pH-Wert von 3,5 sowie des Vernetzers Glycerindiglycidylether (Denacol® 313, Löslichkeit der Vernetzers in Wasser 30 100 g/l) in 0,1%iger HNO₃. Das Gewichtsverhältnis von Polymer zu Vernetzer beträgt 32 : 68.

35 Das Blech zeigt nach 5-minütiger Abtrocknung/Härtung bei 80°C keine Veränderungen hinsichtlich der Farbe und des metallischen Glanzes zum Ursprungsblech. Die Schichtdicke beträgt 1,4 µm.

Es wurde ein Salzsprühtest wie oben beschrieben durchgeführt. Die Verweilzeit war 29 h. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Vergleichsbeispiel 1:

Passivierungsschicht mit Acrylsäurecopolymer

- 5 Einmaligen Tauchen für 10s bei 40°C in eine 5%ige wässrige Poly(acrylsäure-co-maleinsäure)lösung mit einer gewichtsbezogenen Monomerenzusammensetzung von 80:20 und einem mit Triethanolamin eingestellten pH-Wert von 3,5. Das Blech zeigt nach 5-minütiger Abtrocknung/Härtung bei 70°C keine Veränderungen hinsichtlich der Farbe und des metallischen Glanzes zum Ursprungsblech. Die Schichtdicke beträgt
- 10 1,1 µm.

Verweilzeit bis zur Beurteilung 8 in einer 5%igen Salzsprühnebelatmosphäre bei 30°C ist 21 h.

15 Vergleichsbeispiele 2 bzw. 2a

Behandlung des Metalles nur mit HNO₃ (Bsp. 2) oder H₃PO₄ (Bsp. 2a)

- 20 Einmaligen Tauchen für 10s bei RT in eine 0,1 % ige wässrige Phosphorsäure- oder Salpetersäurelösung

Die Verweilzeit bis zur Beurteilung 8 in einer 5%igen Salzsprühnebelatmosphäre bei 30°C ist jeweils < 2 h.

25 Vergleichsbeispiel 3:

Passivierungsschicht mit Acrylsäurecopolymer und Bisphenol-A-diglycidether

- 30 Einmaliges Tauchen für 10s bei RT in eine 5 Gew.% ige ethanolischen Lösung aus Bisphenol-A-diglycidether. Die Schichtdicke beträgt 1,6 µm.

- Einmaliges Tauchen für 10s bei 40°C in eine 5%ige wässrige Poly(acrylsäure-co-maleinsäure)lösung mit einer gewichtsbezogenen Monomerenzusammensetzung von 80:20 und einem mit Triethanolamin eingestellten pH-Wert von 3,5 in 0,1%iger HNO₃.
- 35 Das Blech zeigt nach 5-minütiger Abtrocknung/Härtung bei 70°C fleckige und dunkle Veränderungen hinsichtlich der Farbe und des metallischen Glanzes zum Ursprungsblech.

Die gesamte Schichtdicke (Vernetzer + Polymer zusammen) beträgt 2,2 µm.

Verweilzeit bis zur Beurteilung 8 in einer 5%igen Salzsprühnebelatmosphäre bei 30°C ist 19 h.

Vergleichsbeispiel 4:

5

Passivierungsschicht aus Aziranvernetzer[I]

Einmaliges Tauchen für 10s in eine 5 Gew.%ige ethanolischen Lösung von Trimethylolpropantris-(beta-aziridino)-propionat. Die Schichtdicke beträgt 1,0 µm.

10

Verweilzeit bis zur Beurteilung 8 in einer 5%igen Salzsprühnebelatmosphäre bei 30°C ist <2 h.

Tabelle 1: Ergebnisse der Versuche und Vergleichsversuche

Nr.	Polymer	Vernetzer	Anmerkungen	Schichtdicke [µm]	Standzeit im Salzprüftest [h] bis zum Schadbild 8	Normierte Standzeit (=Standzeit/ Schichtdicke) [h / µm]
Beispiel 1	Acrylsäure / Maleinsäurecopolymer	Aziranvernetzer	Erst Behandlung mit Vernetzer, dann Polymer	1,8	50	28
Beispiel 2	Acrylsäure / Maleinsäurecopolymer	Aziranvernetzer	Erst Behandlung mit Vernetzer, dann Polymer	1,65	50	30
Beispiel 3	Acrylsäure / Maleinsäurecopolymer	Oxiranvernetzer	Polymer und Vernetzer gleichzeitig	1,4	29	21
Vergleichsbeispiel 1	Acrylsäure / Maleinsäurecopolymer	-	keine Vernetzung	1,1	21	19
Vergleichsbeispiel 2	-	-	Nur mit 0,1 % iger Salpetersäure	-	< 2	0
Vergleichsbeispiel 3	Acrylsäure / Maleinsäurecopolymer	Bisphenol A	fleckig, dunkel	2,2	19	8
Vergleichsbeispiel 4	-	Aziranvernetzer	Nur Vernetzer	1,0	< 2	2

Die vorliegenden Beispiele zeigen, dass sich durch den Einsatz von Vernetzern die Korrosionsbeständigkeit von Zinkoberflächen extrem verbessern lässt, indem die passivierende Polyacrylatschicht durch reaktive Vernetzer chemisch stabilisiert wird. Dazu sind hoch reaktive polyfunktionelle Aziran- oder Oxiranvernetzer geeignet. Die

5 Aziranvernetzer lassen sich aufgrund ihrer Reaktivität schon bei Raumtemperatur einsetzen und sind in ihrer Wirkung stärker als die Oxiran-Vernetzer.

Der Vernetzer alleine ergibt keine Wirkung, und das Polymer alleine zeigt eine deutlich schlechtere Wirkung als die Kombination aus Vernetzer und Polymer.

10

Mit nicht wasserlöslichen Oxiran-Vernetzern vom Bisphenol A-Typ wird nur eine inhomogene Schicht erhalten. Sie weist trotz deutlich größerer Schichtdicke sogar eine Verschlechterung im Vergleich zu einem Versuch ohne Verwendung von Vernetzer auf.

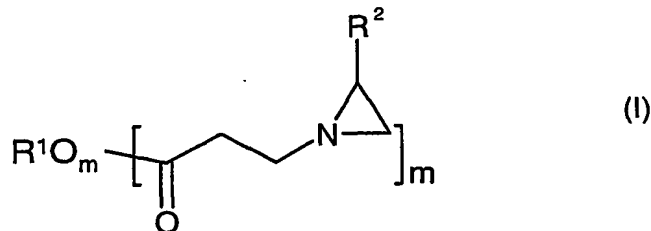
15

Patentansprüche

1. Im Wesentlichen Chrom-freies Verfahren zum Passivieren von metallischen Oberflächen aus Zn, Zn-Legierungen, Al oder Al-Legierungen durch Behandlung der Oberfläche mit einer sauren, wässrigen Zubereitung eines Polymers, welches -COOH-Gruppen und/oder deren Salze umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Behandlung eingesetzte Zubereitung (Z) mindestens umfasst,
- (a) mindestens ein im wesentlichen unvernetztes, wasserlösliches Polymer oder Copolymer (A), welches mindestens 50 Gew. % (Meth)acrylsäureeinheiten umfasst, sowie
- (b) Wasser oder ein mindestens 50 Gew. % Wasser enthaltendes, wässriges Lösemittelgemisch (B),
- und man die Oberfläche weiterhin mit mindestens einem wasserlöslichen Vernetzer behandelt, wobei der Vernetzer mindestens 2 vernetzende Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe von Aziran-, Oxiran- oder Thirangruppen umfasst, welche mittels einer mindestens 2 C-Atome umfassenden, verknüpfenden Gruppe (X) miteinander verbunden sind, das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n des Vernetzers 112 bis 5000 g/mol beträgt, und man die Behandlung mit dem Vernetzer vor, nach oder gleichzeitig mit der Behandlung mit der Zubereitung (Z) vornimmt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung mit dem Vernetzer und der Zubereitung (Z) gleichzeitig vornimmt und der Vernetzer in der Zubereitung (Z) enthalten ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass (Z) noch zusätzlich eine anorganische oder organische Säure umfasst.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Säure um H_3PO_4 und/oder HNO_3 handelt.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Vernetzer um einen mindestens zwei Aziran-Gruppen aufweisenden Vernetzer der allgemeinen Formel (I)

5



handelt, wobei es sich bei m um eine natürliche Zahl ≥ 2 , bei R^1O_m - um einen m-wertigen, aliphatischen Alkoxyrest und bei R^2 um H oder Methyl handelt.

10

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Vernetzer um einen mindestens zwei Oxiran-Gruppen aufweisenden Vernetzer der allgemeinen Formel (II)



15

handelt, und wobei es sich bei m um eine natürliche Zahl ≥ 2 und bei R^1O_m - um einen m-wertigen, aliphatischen Alkoxyrest handelt.

7. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei m um eine natürliche Zahl von 2 bis 6 handelt.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem wasserlöslichen Polymer (P) um (Meth)acrylsäure handelt.

25

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem wasserlöslichen Polymer (P) um ein Copolymer handelt, welches neben den (Meth)acrylsäureeinheiten noch mindestens ein von (Meth)acrylsäure verschiedenes, saure Gruppen umfassendes Comonomer, umfasst.

30

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Polymer zu Vernetzer 0,5 : 1 bis 50 : 1 beträgt.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Lösemittel um Wasser handelt.
- 5 12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man im Anschluss die Metalloberfläche nach der Behandlung erwärmt.
13. Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung mittels Walz-, Sprüh- oder Tauchverfahren erfolgt.
- 10 14. Verfahren gemäß Anspruch einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Metalloberfläche um die Oberfläche eines Bandmetalles handelt.
- 15 15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Bandmetall um elektrolytisch verzinkten oder heißverzinkten Stahl handelt.
16. Verfahren gemäß Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung mittels eines kontinuierlichen Verfahrens vornimmt.
- 20 17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche mit der Zubereitung für eine Zeitdauer von 1 bis 60 s in Kontakt gebracht wird.
- 25 18. Passivierungsschicht auf einer metallischen Oberfläche aus Zn, Zn-Legierungen, Al oder Al-Legierungen, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17.
19. Passivierungsschicht gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass deren Dicke 0,01 bis 3 μm beträgt.
- 30 20. Metallische Oberfläche umfassend eine Passivierungsschicht gemäß Anspruch 18 oder 19.
- 35 21. Metallische Oberfläche gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass sich auf der Passivierungsschicht noch eine oder mehrere übereinander angebrachte Lackschichten befinden.
- 40 22. Bandmetall aus Stahl umfassend eine Beschichtung aus Zn oder einer Zn-Legierung, welches eine Oberfläche gemäß Anspruch 20 oder 21 aufweist.

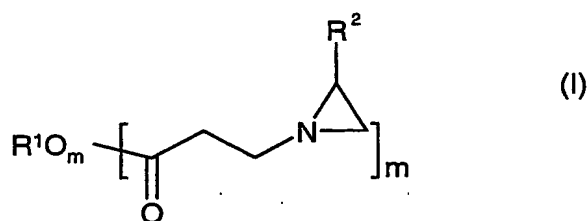
23. Saure, im Wesentlichen Chrom-freie Zubereitung zum Passivieren von metallischen Oberflächen aus Zn, Zn-Legierungen, Al oder Al-Legierungen umfassend mindestens

5

- (a) mindestens ein im wesentlichen unvernetztes; wasserlösliches Polymer oder Copolymer (A), welches mindestens 50 Gew. % (Meth)acrylsäureeinheiten umfasst,
- (b) Wasser oder ein mindestens 50 Gew. % Wasser enthaltendes, wässriges Lösemittelgemisch (B), sowie

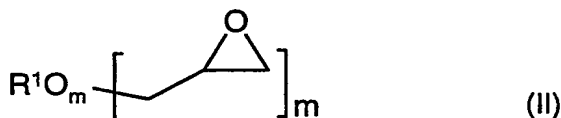
10

- (c) mindestens einen wasserlöslichen Vernetzer der allgemeinen Formel



oder

15



wobei es sich bei m um natürliche Zahl von 2 bis 6 und bei R¹O_m- um einen m-wertigen Alkoxyrest handelt, und es sich bei R² um H oder Methyl handelt und das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n des Vernetzers 112 bis 5000 g/mol beträgt.

20

24. Zubereitung gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung zusätzlich H₃PO₄ und/oder HNO₃ umfasst.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/011641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C22/53 C23C22/56 C23C22/08 C09D5/08 B05D7/14
C23C22/78 C23C22/83

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C C09D B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 23 084 A (HENKEL KGAA) 23 November 2000 (2000-11-23) cited in the application	1-4, 8-22
A	page 4, line 11 - line 39; claims	5-7, 23, 24
A	GB 1 312 097 A (CELANESE COATINGS CO) 4 April 1973 (1973-04-04) claims; examples 1,4	1-24
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 01, 31 January 1996 (1996-01-31) & JP 07 242860 A (NITTO DENKO CORP), 19 September 1995 (1995-09-19) abstract	1-24
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 January 2005

Date of mailing of the international search report

26/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mauger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/011641

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 022 (C-074), 23 February 1980 (1980-02-23) & JP 54 159447 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 17 December 1979 (1979-12-17) abstract	1-24
A	EP 0 787 830 A (TOYO BOSEKI) 6 August 1997 (1997-08-06) cited in the application claims; examples II-9	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/011641

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19923084	A	23-11-2000	DE 19923084 A1	23-11-2000
			AU 5065600 A	12-12-2000
			CA 2374539 A1	30-11-2000
			WO 0071626 A1	30-11-2000
			EP 1187883 A1	20-03-2002
GB 1312097	A	04-04-1973	BE 759535 A1	27-05-1971
			CA 932598 A1	28-08-1973
			CH 528381 A	30-09-1972
			DE 2058530 A1	09-06-1971
			ES 385966 A1	16-11-1973
			FR 2072293 A5	24-09-1971
			NL 7017216 A	02-06-1971
			US 3709743 A	09-01-1973
			ZA 7007900 A	25-08-1971
			AT 301978 B	25-09-1972
			US 3647567 A	07-03-1972
JP 07242860	A	19-09-1995	NONE	
JP 54159447	A	17-12-1979	NONE	
EP 0787830	A	06-08-1997	JP 9208859 A	12-08-1997
			JP 9241857 A	16-09-1997
			DE 69728594 D1	19-05-2004
			EP 1378547 A1	07-01-2004
			EP 0787830 A2	06-08-1997
			US 6040054 A	21-03-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011641

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C23C22/53 C23C22/56 C23C22/08 C09D5/08 B05D7/14 C23C22/78 C23C22/83		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C23C C09D B05D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 23 084 A (HENKEL KGAA) 23. November 2000 (2000-11-23) in der Anmeldung erwähnt	1-4, 8-22
A	Seite 4, Zeile 11 - Zeile 39; Ansprüche	5-7, 23, 24
A	GB 1 312 097 A (CELANESE COATINGS CO) 4. April 1973 (1973-04-04) Ansprüche; Beispiele 1, 4	1-24
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1996, Nr. 01, 31. Januar 1996 (1996-01-31) & JP 07 242860 A (NITTO DENKO CORP), 19. September 1995 (1995-09-19) Zusammenfassung	1-24
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 18. Januar 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 26/01/2005
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Mauger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011641

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 004, Nr. 022 (C-074), 23. Februar 1980 (1980-02-23) & JP 54 159447 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 17. Dezember 1979 (1979-12-17) Zusammenfassung -----	1-24
A	EP 0 787 830 A (TOYO BOSEKI) 6. August 1997 (1997-08-06) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele II-9 -----	1-24

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011641

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19923084	A	23-11-2000	DE	19923084	A1	23-11-2000
			AU	5065600	A	12-12-2000
			CA	2374539	A1	30-11-2000
			WO	0071626	A1	30-11-2000
			EP	1187883	A1	20-03-2002
GB 1312097	A	04-04-1973	BE	759535	A1	27-05-1971
			CA	932598	A1	28-08-1973
			CH	528381	A	30-09-1972
			DE	2058530	A1	09-06-1971
			ES	385966	A1	16-11-1973
			FR	2072293	A5	24-09-1971
			NL	7017216	A	02-06-1971
			US	3709743	A	09-01-1973
			ZA	7007900	A	25-08-1971
			AT	301978	B	25-09-1972
			US	3647567	A	07-03-1972
JP 07242860	A	19-09-1995	KEINE			
JP 54159447	A	17-12-1979	KEINE			
EP 0787830	A	06-08-1997	JP	9208859	A	12-08-1997
			JP	9241857	A	16-09-1997
			DE	69728594	D1	19-05-2004
			EP	1378547	A1	07-01-2004
			EP	0787830	A2	06-08-1997
			US	6040054	A	21-03-2000